

**WATER BASE PIGMENT INK COMPOSITION****B2**

**Patent number:** JP4272970  
**Publication date:** 1992-09-29  
**Inventor:** OKUMURA SHIGERU  
**Applicant:** MITSUBISHI PENCIL CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C09D11/18  
**- european:**  
**Application number:** JP19910053545 19910227  
**Priority number(s):**

**Report a data error here**

**Abstract of JP4272970**

**PURPOSE:**To obtain the title composition improved in long-term dispersion stability of pigment, lubricity, etc., and prevented from abrading a ball holder by adding a specified substituted phosphonic ester salt to an ink composition containing a pigment, a dispersant, an aqueous medium, etc.

**CONSTITUTION:**A water base pigment ink composition for ball point pens is produced by mixing a pigment (A) (e.g. carbon black) with a dispersant (B) (e.g. anionic surfactant), an aqueous medium (C) (e.g. ethylene glycol) and a 1-substituted 1-hydroxymethylenediphosphonic ester salt of formula I or/and a 1-substituted 1-hydroxy-1-phosphono-methylphosphinic acid ester salt of formula II (wherein R<1> is 6-24 C alkyl or alkylphenyl; R<2> is H or lower alkyl; M is an alkali metal, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> or alkanolamine; and n is 1-30). The mixing ratio is desirably such that 0.1-200 pts.wt. component B is used per 100 pts.wt. component A, and component D is used in an amount of 0.05-10wt.% based on the total amount of the composition.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-272970

(43)公開日 平成4年(1992)9月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 D 11/18

識別記号

P U C

庁内整理番号

6939-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-53545

(22)出願日 平成3年(1991)2月27日

(71)出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72)発明者 奥村 茂

神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番12

号 三菱鉛筆株式会社横浜事業所内

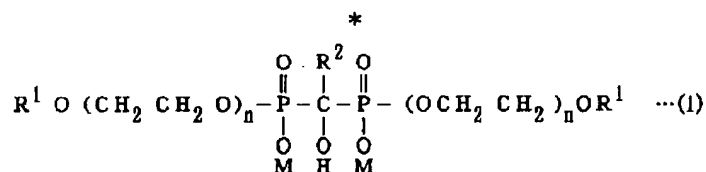
(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54)【発明の名称】 水性顔料インキ組成物

(57)【要約】

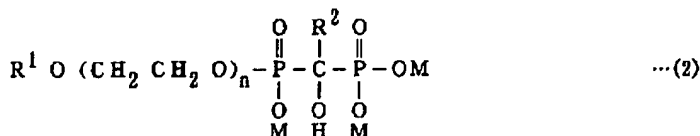
【構成】 一般式

\* 【化1】



または/および

【化2】



〔R<sup>1</sup> = C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル、アルキルフェニル、R<sup>2</sup> = H、アルキル、M = アルカリ金属、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、アルカノールアミン、n = 1 ~ 30〕で表される置換ホスホン酸塩を含む水性顔料インキ組成物。

【効果】 このインキ組成物を用いたボールペンは、ボールホルダーの摩耗防止効果、潤滑性がすぐれ、ボールの沈みが少なく、滑らかな運筆感をもっている。

1

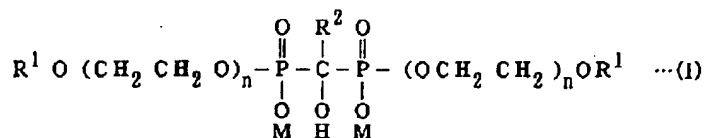
2

【特許請求の範囲】

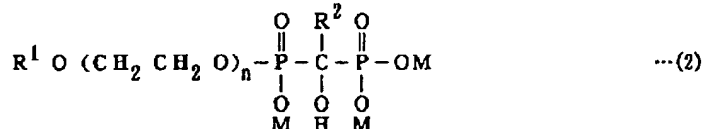
\* インキ組成物において、一般式

【請求項1】 顔料、分散剤および水性媒体が含有する\*

【化1】



で表される1-置換-1-ヒドロキシ-メチレンジホスホン酸エステル塩、または/および一般式 ※ 【化2】



で表される1-置換-1-ヒドロキシ-1-ホスホノ-メチルホスホン酸エステル塩〔式(1)および(2)のR<sup>1</sup>は炭素数6~24のアルキル基又はアルキルフェニル基を、R<sup>2</sup>は水素原子又は低級アルキル基を、Mはアルカリ金属、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>又はアルカノールアミンを、nは1から30の整数をそれぞれ表す。〕で表される置換ホスホン酸エステル塩を含有してなる水性顔料インキ組成物。

【請求項2】 分散剤を顔料100重量部に対して0.1~200重量部とし、全組成物重量に基づいて顔料を2~30重量%、置換ホスホン酸エステル塩を0.05~10.0重量%、水性媒体として水溶性溶剤を10~40重量%と水が残重量%となる請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ボールペンインキ用組成物、詳しくは、ボールペン用水性顔料インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ボールペンに用いられる水性顔料インキとしては、水や水溶性有機溶剤などの水性媒体に、分散剤として界面活性剤や水溶性樹脂などを用い、顔料を分散させたものが知られている。しかしながら、このような水性顔料インキにおいては、チップのボールホルダーの摩耗によって筆感が劣化したり、あるいはチ★40

★チップの劣化によってインキの流出が不均一になったりするなどの欠点を有している。このような欠点を改良する目的で、潤滑性向上剤として例えば不飽和脂肪酸の塩等を添加することが試みられている。しかしながら、これらはその添加量が少ないと、潤滑効果が発揮されないし、また、多くするとボールホルダーの摩耗が少なく、書味もよくなるが、描線の滲みが著しく、実用的でないという問題点がある。

【0003】

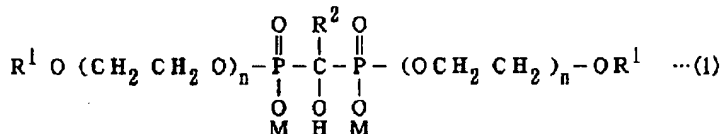
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点を解決することであり、潤滑性に優れ、ボールペンのチップの摩耗が少なく、滑らかな筆感が得られ、書味が良好であるとともに、滲みが少なく、かつ耐光性や耐水性に優れた描線を与えることができる上に、顔料の長期分散性にも優れるなど、好ましい特性を有する水性顔料インキ組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定の置換ホスホン酸エステルを配合することにより、上記の目的の水性顔料インキ組成物を得ることを見だしこの知見に基いて本発明を完成するに至った。

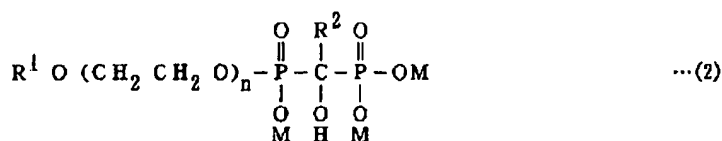
【0005】すなわち、本発明の水性顔料インキ組成物は、顔料、分散剤、および水性媒体が含有する水性顔料インキ組成物において、一般式

【化3】



で表される1-置換-1-ヒドロキシ-メチレンジホスホン酸エステル塩（以下ジホスホン酸エステル塩と略

す）、または/および一般式 【化4】



で表される1-置換-1-ヒドロキシ-1-ホスホノメチルホスホン酸エステル塩（以下モノホスホン酸エステル塩と略す）〔式（1）および（2）の $R^1$ は炭素数6～24のアルキル基又はアルキルフェニル基を、 $R^2$ は水素原子又は低級アルキル基を、Mはアルカリ金属、 $NH_2$ 又は $NHR$ （Rはアルコシアルキル基）を、nは1から30の整数をそれぞれ表す。〕で表される置換ホスホン酸エステル塩を含有することを特徴とする。上記の $R^2$ の低級アルキル基、Rのアルコシアルキル基は特に限定しないが炭素数1～5が好ましい。

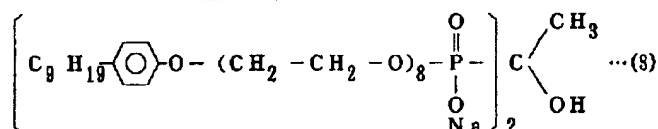
【0006】また、本発明のインキ組成物は、分散剤を顔料100重量部に対して0.1～200重量部とし、全組成物重量に基づいて顔料を2～30重量%、置換ホスホン酸エステル塩を0.05～10.0重量%、水性\*

\*媒体として水溶性溶剤を10～40重量%と水が残重量%となる配合が好ましい。

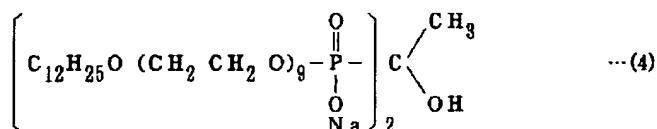
【0007】本発明のインキ組成物における置換ホスホン酸エステル塩は、（1）式で示されるジホスホン酸エステル塩および（2）式で示されるモノホスホン酸エステル塩の中から選ばれ一種もしくは二種以上を混合したものである。好ましくはジホスホン酸エステル塩とモノホスホン酸エステル塩の混合であり、より好ましくは重量比1：1の混合である。（1）式で示されるジホスホン酸エステル塩の具体的な化合物としては、たとえばつぎのものをあげることができる。

【0008】

【化5】



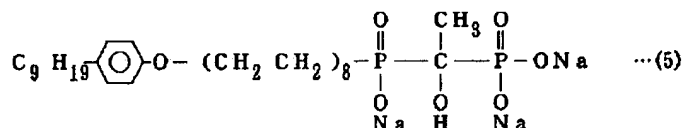
【化6】



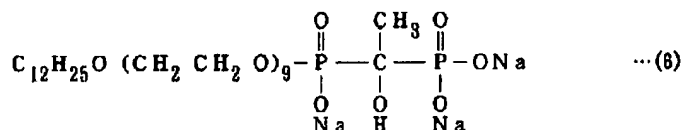
【0009】（2）式で示されるモノホスホン酸エステル塩の具体的な化合物としては、たとえばつぎのものを※

※あげることができる。

【化7】



【化8】



【0010】本発明のインキ組成物における置換ホスホン酸エステル塩の配合量は、組成物全重量に基づき0.05～10.0重量%が好ましい。0.05重量%未満では本発明の効果が得られず、また10重量%を越えると筆跡がにじんだり、インキ粘度を粘度上昇させ流動を悪くする傾向となる。

【0011】本発明のインキ組成物において用いられる

顔料は、その種類について特に制限はなく、従来水性顔料インキ組成物に慣用されている無機系及び有機系顔料の中から任意のものを使用することができる。無機系顔料としては、例えば酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系、金属粉などがあげられ、また、有機系顔料としては、例えばアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ・

5

チオインジゴ系、イソインドレノン系などがあげられる。これらの顔料はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよくその配合量は、全組成物の重量に基づき、通常2〜30重量%、好ましくは5〜15重量%の範囲で選ばれる。

【0012】本発明のインキ組成物において用いられる分散剤としては、界面活性剤及び水溶性樹脂の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。前者の界面活性剤については特に制限がなく、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの中から任意のものを選択して用いることができる。また、水溶性樹脂は天然品、半合成品、合成品の何れでもよいが、かびや腐敗の問題、筆記具用インキとしての粘度特性の点などから、合成品が好適である。このような合成品の水溶性樹脂としては、例えば、水溶性アクリル樹脂、水溶性スチレン-アクリル酸共重合体樹脂、水溶性スチレン-マレイン酸共重合体樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどがあげられる。これらの分散剤は1種もしくは2種以上を組み合わせ使用してもよく、その配合量は前記顔料に対して通常0.1〜200重量%、好ましくは0.5〜100重量%の範囲内で選ばれる。この配合量が0.1重量%未満では顔料の分散安定性が悪く、また200重量%を超えると、インキの粘度が高くなりインキがスムーズに吐出しなくなる。

【0013】本発明のインキ組成物において用いられる水性媒体としては、水又は水と水溶性溶剤との混合物があげられる。水溶性溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級1価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール\*

カーボンブラック〔三菱化成(株)製MA100〕	10.0重量部
分散剤〔花王アトラス(株)製デモールN〕	5.0 "
式(3)で示されるジホスホン酸エステル塩	0.5 "
式(5)で示されるモノホスホン酸エステル塩	0.5 "
エチレングリコール	15.0 "
グリセリン	5.0 "
防腐剤(ICI社製プロクセルBD)	0.2 "
ベンゾトリアゾール(防錆剤)	0.1 "
水	63.7 "

上記組成で水を少なめにした濃厚分散液をブレミキシングし、次いで縦型サンドミルで2時間分散処理を行なったのち、これに精製水で希釈し、上記組成の水溶性顔料インキ組成物を調製した。次ぎに、この組成物をシャープ

フタロシアニンブルー(大日精化(株)製シアニンブルーB)	8.0重量部
スチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩(分散剤)	2.5 "
式(4)で示されるジホスホン酸塩	0.75 "
式(6)で示されるモノホスホン酸塩	0.75 "
エチレングリコール	15.0 "
グリセリン	5.0 "

6

\*類、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)などのセロソルブ類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メチルカービトール)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(エチルカービトール)などのカービトール類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類などの親水性有機溶媒があげられる。これらの親水性有機溶媒はそれぞれ単独で用いてもよいし2種以上組み合わせ用いてもよく、またその配合量は、組成物の全配合量に基づき、通常10〜40重量%の範囲で選ばれる。

【0014】本発明のインキ組成物において、防腐剤たとえばアゾール系化合物、防錆剤たとえばベンゾトリアゾール、などを必要に応じて配合することができる。

【0015】本発明の水溶性顔料インキ組成物は、顔料の長期分散安定性に優れ、かつ潤滑性が良好でチップのボールホルダーの摩耗を防止し、滑らかな筆感が得られるとともに、滲みの少ない描線を与えるなど、優れた特性を有している。これらの特性は置換ホスホン酸エステル塩のエチレンオキシドの構造中のエーテル結合部やリン酸基がボールペンチップのホルダー及びボールの金属表面に吸着配向し、疎水性基であるアルキル基がその上に配向するために、ボールとボールホルダーとの摩擦係数を低減させて潤滑作用をもたらしているものと推察される。

【0016】

【実施例】次に実施例、比較例によって本発明を更に詳細に説明する。

【0017】実施例1

レス型連続遠心分離機で、15000Gの力にて分級処理をして粗大粒子を取り除き、本発明の水溶性顔料インキ組成物からなる黒色水性顔料インキを得た。

【0018】実施例2

7  
 7  
 防腐剤（ICI社製プロクセルBD）  
 ベンゾトリアゾール（防錆剤）  
 水

8  
 0.2 "  
 0.1 "  
 64.0 "

実施例1と同様にして、上記組成の水溶性顔料インキ組成物を調製したのち、分級処理を行ない、本発明組成物からなる青色水性顔料インキを得た。

#### 【0019】比較例1

式（3）で示されるジホスホン酸エステル塩と式（5）で示されるモノホスホン酸エステル塩との混合の代わりにオレイン酸ナトリウムを用いる以外は、実施例1と同様にして水性ボールペンインキ組成物を調製し、黒色水性顔料インキを得た。

#### 【0020】比較例2

式（3）で示されるジホスホン酸エステル塩および式（5）で示されるモノホスホン酸エステル塩を用いず、水の含有量を64.7重量部とした以外は実施例1と同様にして水性ボールペンインキ組成物を調製し、黒色水性顔料インキを得た。以上、実施例1～2、比較例1～2で得られたインキを用いたボールペンによって、筆記試験でボールの沈み、筆感を調べた結果を表1に示す。筆記試験におけるボール沈み測定法と筆感の判定は次のとおりである。

ボール沈み：螺旋筆記試験機にて筆記角度60度、筆記速度5.5m/min、荷重100gの条件で500m連続筆記した。そして500m筆記後のボールの座の摩耗した深さ、すなわちホルダーより突出したボールの突出長さの減少した長さを測定した。

筆感

○ 滑らかで安定した書味

△ ゴツゴツした硬い書味

× ゴツゴツした硬い書味でかつ線切れ、方向性がある。

る。

【0021】

【表1】

例	筆記試験結果	
	ボールの沈み	筆感
実施例1	8 μm	滑らか
実施例2	6 μm	"
比較例1	15 μm	きしむ
比較例2	50 μm	"

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の水溶性顔料インキ組成物は、顔料の長期分散安定性に優れ、かつ潤滑性が良好で、チップのボールホルダーの摩耗を防止し、滑らかな筆感が得られるとともに、滲みの少ない描線を与えるなど、優れた特性を有している。本発明の水溶性顔料インキ組成物を用いたボールペンは、ボールホルダーの摩耗防止効果、潤滑性にすぐれ、ボールの沈みが極めて少なく、書き出し時のインクの出がスムーズで、滑らかな運筆感を与え、滲みも少なく、しかも経時安定性も良好である。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成3年5月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

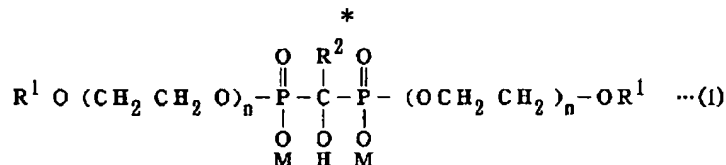
【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

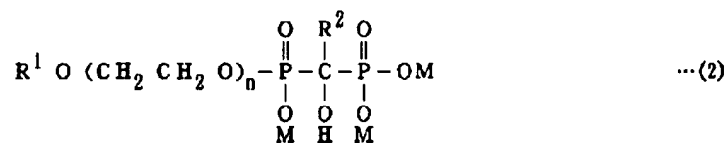
\*【0005】すなわち、本発明の水溶性顔料インキ組成物は、顔料、分散剤、および水性媒体が含有する水性顔料インキ組成物において、一般式

【化3】



で表される1-置換-1-ヒドロキシ-メチレンジホスホン酸エステル塩（以下ジホスホン酸エステル塩と略す）、または／および一般式

【化4】



で表される1-置換-1-ヒドロキシ-1-ホスホノメチルホスホン酸エステル塩（以下モノホスホン酸エステル塩と略す）

〔式（1）および（2）の $R^1$ は炭素数6～24のアルキル基又はアルキルフェニル基を、 $R^2$ は水素原子又は低級アルキル基を、Mはアルカリ金属、 $NH_4^+$ 又はアルカノールアミンを、nは1から30の整数をそれぞれ表す。〕で表される置換ホスホン酸エステル塩を含有することを特徴とする。上記の $R^2$ の低級アルキル基、Rのアルコキシアルキル基は特に限定しないが炭素数1～5が好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明のインキ組成物における置換ホスホン酸エステル塩の配合量は、組成物全重量に基づき0.05～10.0重量%が好ましい。0.05重量%未満では本発明の効果が得られず、また10重量%を越えると筆跡がにじんだり、インキ粘度を上昇させ流動を悪くする傾向となる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【表1】

例	筆記試験結果	
	ボールの沈み	筆感
実施例1	8 $\mu$ m	○
実施例2	6 $\mu$ m	○
比較例1	15 $\mu$ m	△
比較例2	50 $\mu$ m	×

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.